

# Study of the TiO<sub>2</sub>-graphene system in the generation of hydrogen by means of photocatalytic process in the decomposition of the water molecule without the assistance of sacrificial agents

## Estudio del sistema TiO<sub>2</sub>-grafeno en la generación de hidrógeno por medio de procesos fotocatalíticos en la descomposición de la molécula de agua sin asistencia de agentes de sacrificio

Bianca Yazmin Alejandre Zúñiga, José Luis Contreras Larios, Ricardo López Medina \*

Área de Procesos de la Industria Química, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200

\*Corresponding author: rilome@azc.uam.mx

### ABSTRACT

The production of hydrogen by means of the photocatalytic decomposition of the water molecule and its use as an energy vector is one of the most important subjects of study at present, in addition, if in this process a TiO<sub>2</sub>-graphene catalyst system is used and the use of solar energy without the addition of any sacrificial agent, the subject is promising to develop a sustainable and environmentally friendly process. In many studies of the photocatalytic system based on carbon material, it is essential to use an agent that is sacrificed which, from an industrial point of view, detracts from its value, since the use of these chemicals to generate hydrogen from water becomes indispensable. In this study, the TiO<sub>2</sub>-graphene system is used in photocatalytic processes in the decomposition of the water molecule with the use of solar energy.

### RESUMEN

La producción de hidrógeno por medio de la descomposición fotocatalítica de la molécula del agua y su uso como vector energético es uno de los temas de estudio más importantes en la actualidad, además, si en este proceso se usa un sistema catalítico TiO<sub>2</sub>-grafeno y el uso de energía solar sin la adición de ningún agente de sacrificio, el tema se presenta prometedor para desarrollar un proceso sustentable y amigable ambientalmente. En muchos estudios del sistema fotocatalítico a base del material de carbono es indispensable el uso de un agente de sacrificio el cual desde un punto de vista industrial le resta valor ya que se vuelve imprescindible el uso de estos químicos para generar hidrógeno a partir del agua. En este estudio se utiliza el sistema TiO<sub>2</sub>-grafeno en procesos fotocatalíticos en la descomposición de la molécula del agua con el uso de energía solar.

### 1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es uno de los materiales a base de carbono con arreglo bidimensional que tiene hibridación sp<sup>2</sup> el cual ha llamado la atención debido a sus propiedades únicas en procesos fotocatalíticos en la generación de hidrógeno a partir de la descomposición de la

molécula del agua, en estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes y por supuesto en la incorporación de nuevas propiedades catalíticas a sistemas compuestos TiO<sub>2</sub>-grafeno [1]. En este sistema, los dos materiales son semiconductores que pueden ser activos fotocatalíticamente en la región del espectro electromagnético de luz visible, tienen un área superficial elevada y minimiza la recombinación centros hueco-electrón deslocalizando la carga eléctrica lo que hace más accesible la descomposición de la molécula del agua [2]. El estudio de fotocatalizadores que puedan establecer procesos en forma continua en la generación de hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua presente en el ambiente en forma de vapor y que estos materiales se encuentren conformados en forma de monolito es uno de los retos a los cuales se enfrenta el diseño de fotoreactores [3]. Por otro lado, la incorporación de estructuras de grafeno al óxido de titanio modifica las propiedades de ambos materiales de una forma que puede ser aprovechada para diferentes procesos y reacciones catalíticas, por lo cual este sistema compuesto se vuelve muy versátil y sobre todo, muy efectivo al ser aplicado en reacciones fotocatalíticas usando luz en la región visible, la absorción de los fotones se hace con una eficiencia cuántica mayor y se evita mucho mejor la recombinación electrón-hueco al deslocalizar la carga eléctrica con mayor control [4].

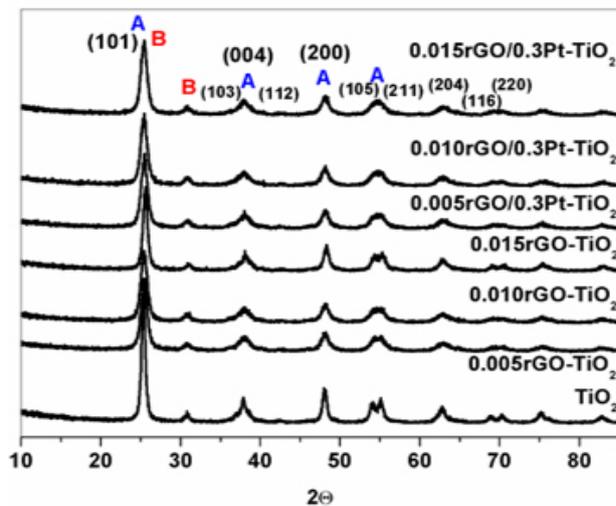
### 2. DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES A BASE DE Pt/TiO<sub>2</sub>-GRAFENO

Los catalizadores se sintetizaron por medio de técnicas sol-gel usando butóxido de titanio Sigma Aldrich (80 ml), butanol Sigma Aldrich (50 ml) y agua destilada (100 ml) donde se realizó la reacción de condensación durante 24 horas de agitación a temperatura ambiente, una vez realizado el proceso, la solución se secó a 100 °C durante toda la noche para a continuación poner en contacto una solución que contenía óxido de grafeno Sigma Aldrich delaminado por medios ultrasónicos. Parte del material se impregno con una solución ácido hexacloroplatínico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y los materiales fueron calcinados a 450 °C durante dos horas en

flujo de nitrógeno con una rampa de 5°C/minuto. Los fotocatalizadores fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, reflectancia difusa de sólidos UV-vis, fisisorción de nitrógeno para determinar áreas específicas y espectroscopia Raman. La reacción se llevo a cabo en una celda Linkam conectada a un micro GC Varian para el análisis de gases no condensables ( $H_2$  y  $O_2$ ) pasando sobre el fotocatalizador un flujo de  $N_2$  húmedo y usando luz UV con (8W)  $\lambda = 365$  nm y luz visible (50W).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados de los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores en donde podemos distinguir picos de difracción asignados a las fases anatasa [ planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220)] (JCPDS 21-1272)[5] y de la fase brookita los cuales presentan un alta actividad en la descomposición de la molécula de agua[6] para generar  $H_2$  y  $O_2$ . Se pudo observar un pequeño pico de difracción en las muestras con Pt alrededor de  $2\theta = 40^\circ$  característico del plano cristalográfico del Pt (111)[7].

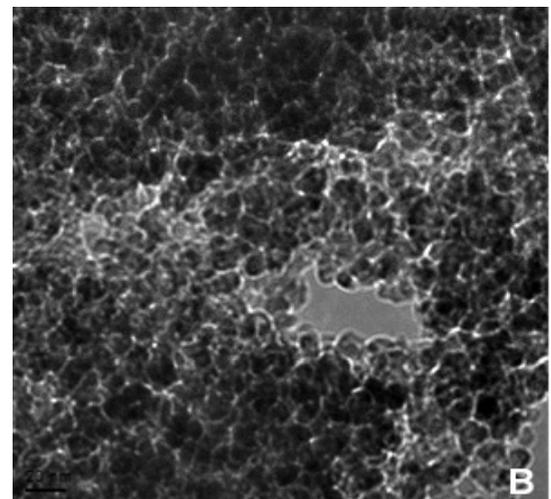
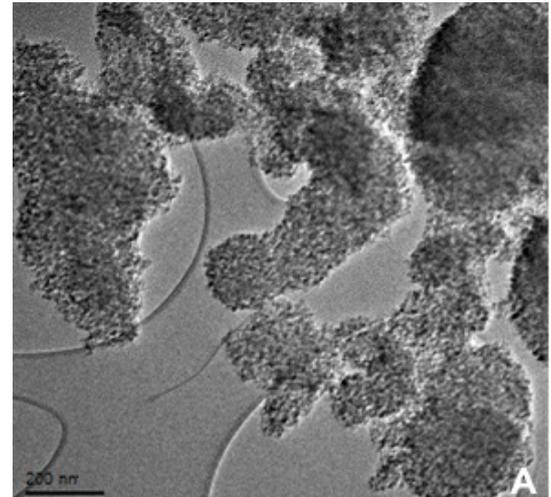


**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sin Pt y con Pt, (A) fase anatasa del  $TiO_2$ , (B) fase brookita del  $TiO_2$ .

**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of photocatalysts without Pt and with Pt, (A) anatase phase of  $TiO_2$ , (B) brookite phase of  $TiO_2$ .

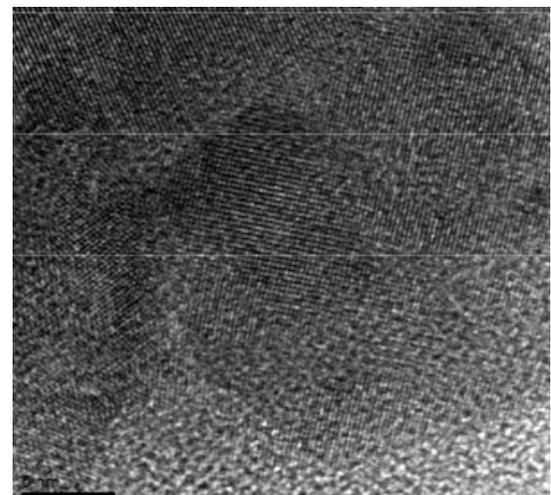
El tamaño de cristal de las muestras fue calculado y depende del método de síntesis, el método de sol-gel puede dar materiales muy homogéneos y con tamaños de cristal muy específicos [8]. En la Figura 2 se muestran las micrográficas obtenidas mediante HRTEM del fotocatalizador, donde se puede observar claramente la existencia de una fuerte interacción entre las laminas de rGO con las nanopartículas de  $TiO_2$  recubiertas, las estructuras de las láminas hexagonales se aprecian en la estructura cristalina del  $TiO_2$ ; en la Figura 2.B), se observan las morfologías esféricas de la superficie del catalizador a 20 nm y una distribución de partícula pequeño. En

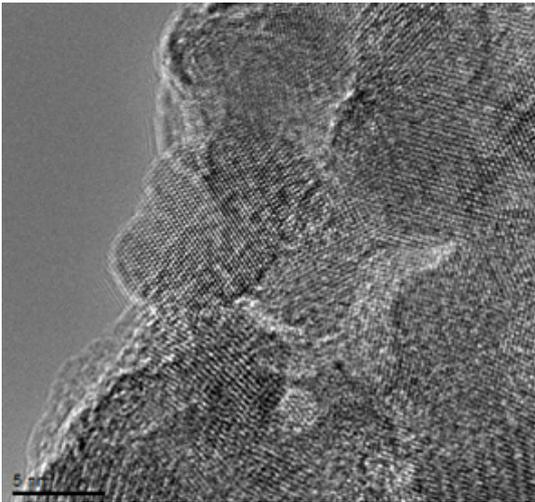
la Figura 3 se observa los planos cristalográficos así como la superficie del catalizador interactuando con las láminas de grafeno a 5 nm.



**Figura 2.** Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador  $TiO_2$ -Grafeno, (200 nm y 20 nm).

**Figure 2.** High Resolution Transmission Electron Microscopy of the  $TiO_2$ -graphene catalyst, (200 nm and 20 nm).

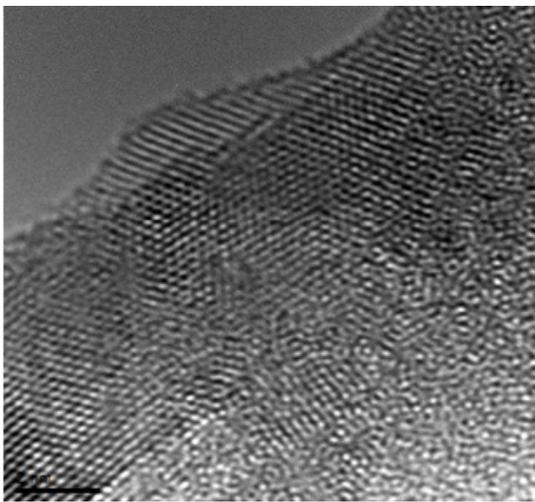




**Figura 3.** Microscopía Electrónica de Transmisión de alta Resolución del catalizador (5nm).

**Figure 3.** High Resolution Transmission Electron Microscopy of the catalyst (5nm).

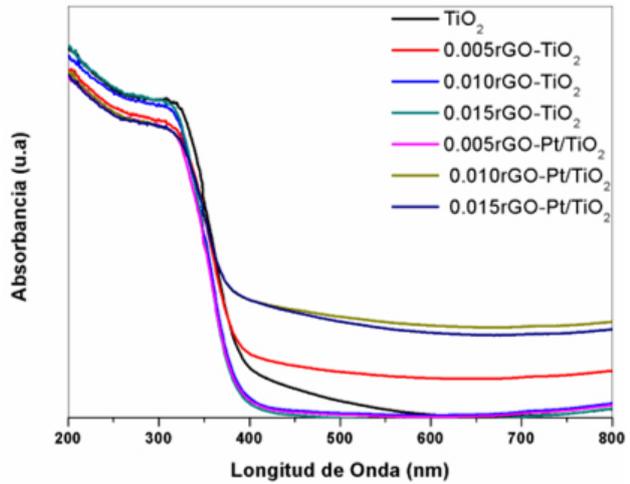
En la Figura 4, los resultados indican la presencia de la estructura anatasa y la orientación cristalográfica (100) de las partículas de  $TiO_2$ . Las áreas de contraste más claro sugieren que las partículas están separadas, lo que se atribuyó a una estructura de grafeno observando claramente las estructuras hexagonales características de las laminas de rGO. Las distancias interplanares de 0.350 nm confirman la presencia de  $TiO_2$  en fase anatasa así como de 0.230 nm la presencia de Pt.



**Figura 4.** Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador, imagen a una resolución de 2nm.

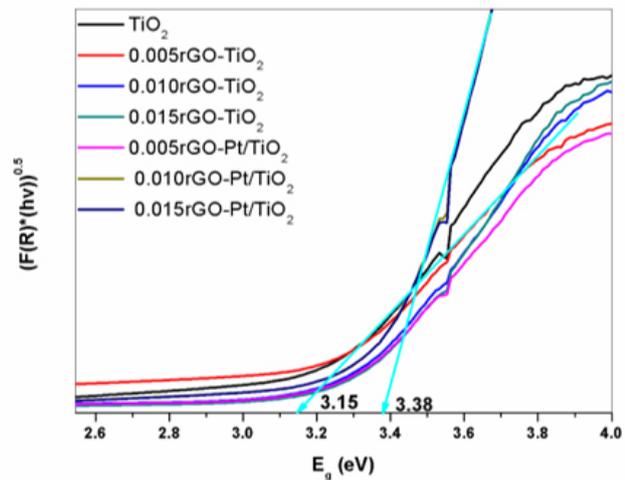
**Figure 4.** High resolution transmission electron microscopy of the catalyst, image at a resolution of 2 nm.

En la Figura 5, se puede observar el espectro de absorción, el cual muestra que los catalizadores absorben en la región de luz visible a longitudes de onda mayores a los 400 nm característico de materiales interactuando con fotones en la región visible. Mientras que en la Figura 6, el espectro de energía de la banda prohibida muestra que los catalizadores necesitan fotones de energía de alrededor de 3.15 eV.



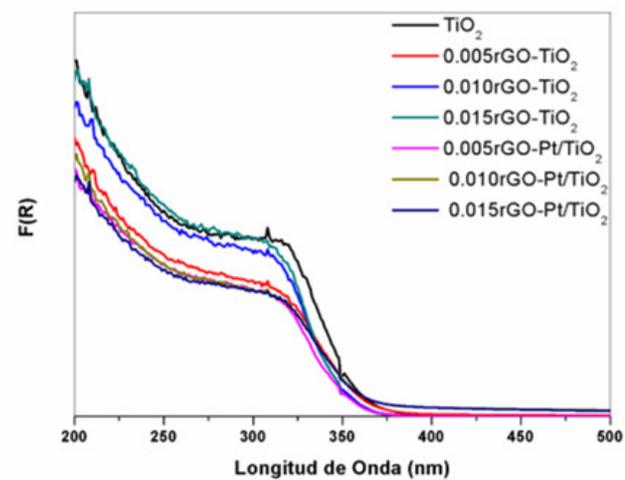
**Figura 5.** Espectro de absorción variando concentración de grafeno.

**Figure 5.** Absorption spectra varying concentration of graphene.



**Figura 6.** Transformación de Kubelka-Munk y cálculo de la banda de energía prohibida.

**Figure 6.** Kubelka-Munk transformation and band gap calculation.

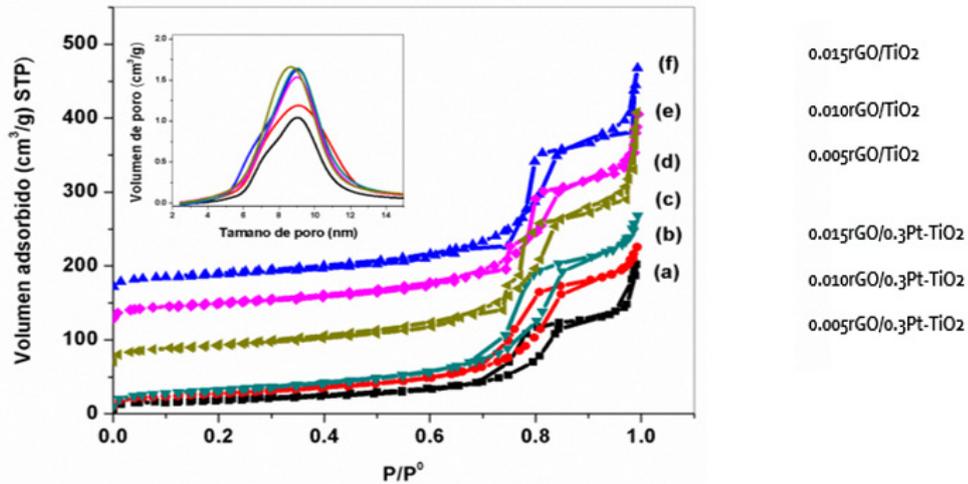


**Figura 7.** Espectro de reflectancia difusa de cada muestra.

**Figure 7.** Diffuse reflectance spectrum of each sample.

En la Figura 7, el espectro  $F(R)$  muestra que los catalizadores son modificados por el grafeno y el Pt dando como resultados materiales activos con luz visible [9]. En los análisis de fisisorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 8, los catalizadores con mayor contenido en grafeno muestran un incremento en el área superficial debido a las propiedades del mismo material a base de carbono. El óxido de grafeno reducido puede tener áreas específicas de alrededor de  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$

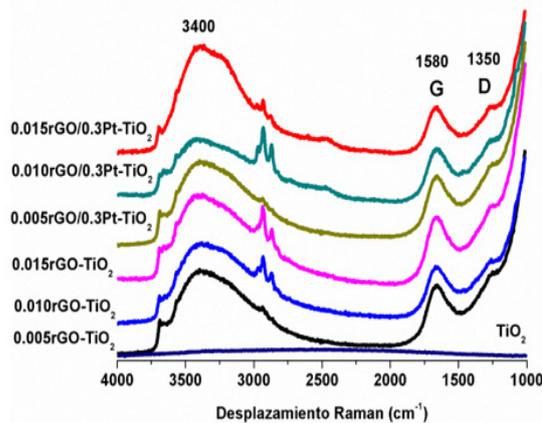
lo que le proporciona un efecto de confinamiento cuántico a los electrones deslocalizados a lo largo de las láminas de grafeno evitando o retardando la recombinación electrón-hueco. La distribución de tamaño de poro es de alrededor de  $8 \text{ nm}$  y las isotermas de adsorción corresponden a las de materiales mesoporosos en donde a mayor cantidad de rGO se obtienen catalizadores con mayor área específica.



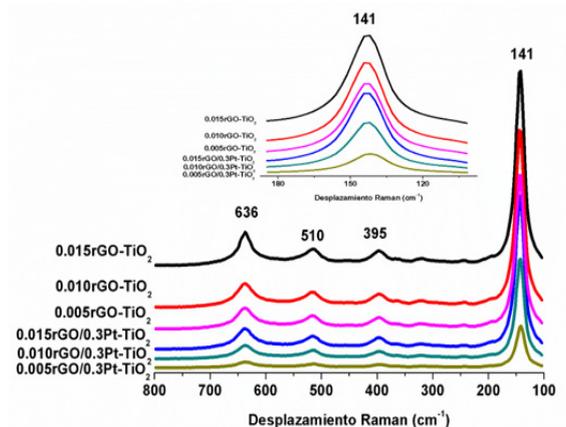
**Figura 8.** Determinación de área superficial específica por medio de fisisorción de  $N_2$ .  
**Figure 8.** Determination of specific surface area by means of physisorption of  $N_2$ .

Los espectros Raman de los catalizadores muestran las vibraciones características de las fases anatasa y brookita de los catalizadores, así como las bandas D ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) del grafeno en su estructura. La espectroscopia Raman mde los fotocatalizadores confirma junto con los resultados

HR-TEM las vibraciones características de los catalizadores a base de  $TiO_2$ , así como las bandas a alrededor  $1580$  y  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mostrados en la Figura 9.



**Figura 9.** Espectros Raman de los catalizadores usando un láser de longitud de onda de  $532 \text{ nm}$ .  
**Figure 9.** Raman spectra of the catalysts using a  $532 \text{ nm}$  wavelength laser.



**Figura 10.** Espectros Raman de las vibraciones pertenecientes a la fase anatasa de la titania.  
**Figure 10.** Raman spectra of the vibrations belonging to the anatase phase of the titania.

En la Figura 10 se muestran las vibraciones características de los catalizadores, así como las bandas del  $TiO_2$  en su estructura en donde podemos observar en una ampliación la banda a  $141 \text{ cm}^{-1}$  característica de la fase anatasa ( $636 \text{ cm}^{-1}$ ,  $510 \text{ cm}^{-1}$ ,  $395 \text{ cm}^{-1}$  y  $141 \text{ cm}^{-1}$ ) y como se ensancha al

incorporar el rGO y el Pt estableciendo la interacción de las estructuras entre sí; mientras que en la Figura 11, se pueden observar las bandas características de vibración de la fase brookita ( $459 \text{ cm}^{-1}$ ,  $366 \text{ cm}^{-1}$ ,  $322 \text{ cm}^{-1}$  y  $247 \text{ cm}^{-1}$ ) para las distintas muestras utilizadas en la reacción.

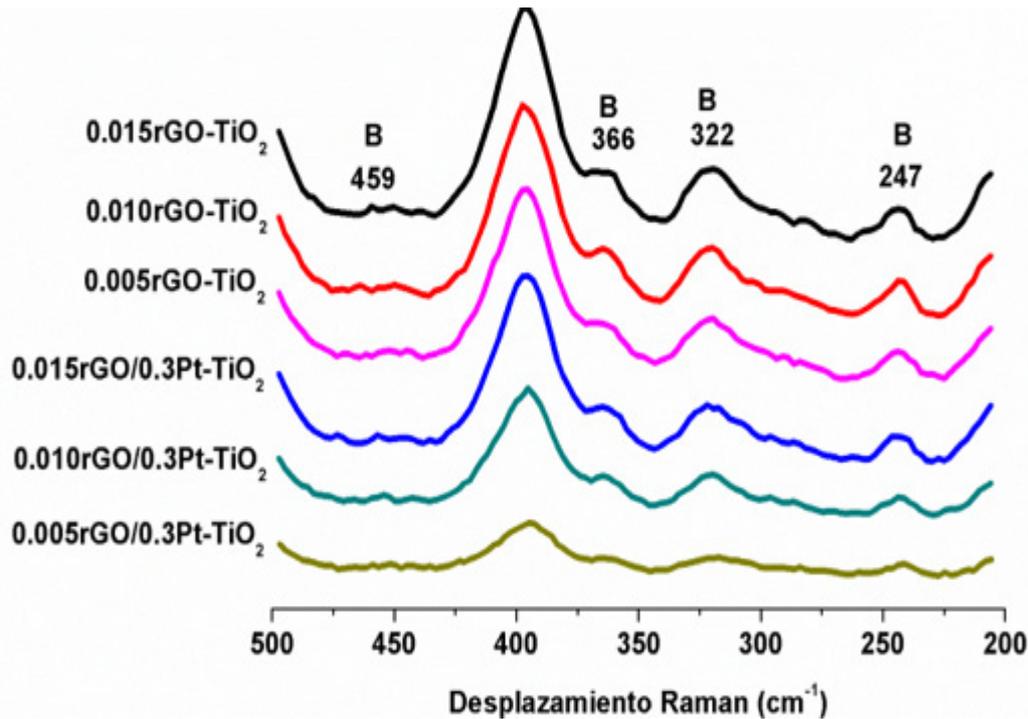


Figura 11. Espectros Raman de las vibraciones pertenecientes a la fase brookita (B) de la titania.

Figure 11. Raman spectra of the vibrations belonging to the brookite phase (B) of the titania.

La actividad catalítica de los fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub>-grafeno y TiO<sub>2</sub>-grafeno-Pt, se presentan en la Figura 12 y 13, las actividades de los materiales permiten obtener en promedio concentraciones de hidrógeno de 90  $\mu\text{mol}$  y 900  $\mu\text{mol}$  a una hora de reacción, respectivamente, al ser irradiados con una longitud de onda de 365 nm.

La producción de hidrógeno por medio de la descomposición de la molécula de agua por medios fotocatalíticos donde al material catalítico debe

tener una banda de energía prohibida reducida que permita un uso eficiente de energía solar en la región del espectro visible, sin el uso de agentes de sacrificio y que realmente el hidrógeno producido sea proveniente de la molécula de agua. Los fotocatalizadores comúnmente usados y ampliamente estudiados para esta reacción se basan en TiO<sub>2</sub>, los cuales activan la reacción y el grafeno actúa como un agente que evita la recombinación electrón hueco deslocalizando las cargas.

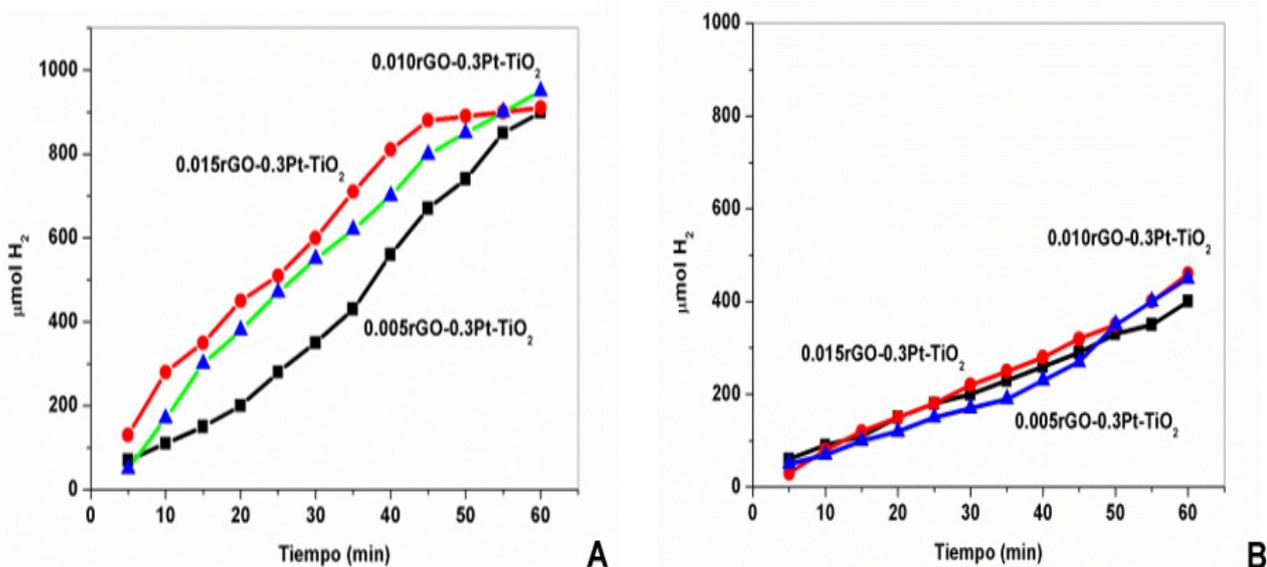
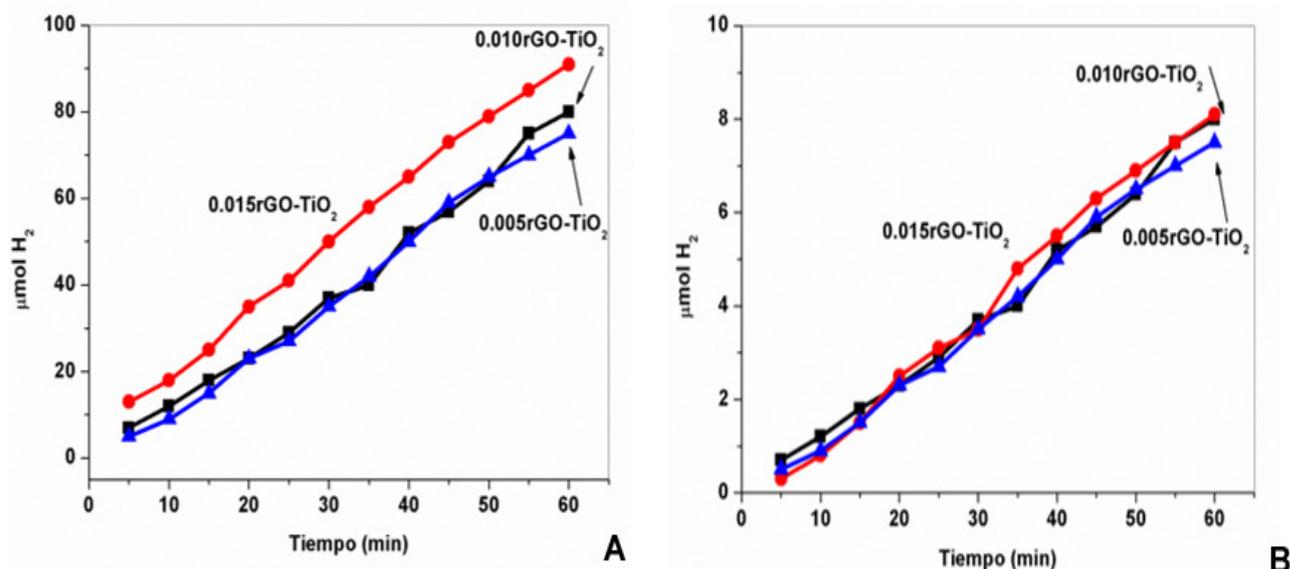


Figura 12. Reacción de descomposición de la molécula de H<sub>2</sub>O, A) Luz ultravioleta  $\lambda = 365$  nm, B) Luz visible (50W).

Figure 12. Decomposition reaction of the H<sub>2</sub>O molecule, A) Ultraviolet light  $\lambda = 365$  nm, B) Visible light (50W).



**Figura 13.** Reacción de descomposición de la molécula de H<sub>2</sub>O, A) Luz ultravioleta λ = 365 nm, B) Luz visible (50W).  
**Figure 13.** Decomposition reaction of the H<sub>2</sub>O molecule, A) Ultraviolet light λ = 365 nm, B) Visible light (50W).

En la Figura 12 se muestra la evaluación fotocatalítica Pt-TiO<sub>2</sub>-grafeno, mientras que en la Figura 13 muestra la evaluación fotocatalítica TiO<sub>2</sub>-grafeno. La actividad se ve claramente aumentada por el uso de la lámpara UV mientras que con la luz visible, el valor máximo de producción de hidrógeno se alcanza con el material con mayor contenido de óxido de grafeno reducido. La adición de Pt como cocatalizador permite aumentar el efecto de deslocalización de carga eléctrica evitando la recombinación electrón hueco y siendo activos con luz de la región visibles del espectro.

En los diagramas cinéticos para la generación de H<sub>2</sub> bajo irradiación de 365 nm y luz visible, para cada muestra en polvo, se observa la generación de hidrógeno de forma prácticamente lineal con el tiempo.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha podido sintetizar catalizadores a base del compuesto TiO<sub>2</sub>-grafeno y como cocatalizador Pt capaces de descomponer fotocatalíticamente con luz visible la molécula de agua y producir H<sub>2</sub> sin el uso de agentes de sacrificio. La actividad de los catalizadores se ve mejorada al aumentar la cantidad de óxido de grafeno reducido así como con la presencia de Pt, indicándonos que se puede producir hidrógeno del agua evitando o retardando la recombinación electrón-hueco. El proceso establece que una interacción de las láminas del grafeno con la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> puede generar sitios activos para la reacción, los cuales pueden ser un enlace tipo Ti-O-C que proporciona una zona donde los fotones del espectro visible pueden activar los electrones para la reacción[10].

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2012; 41: 782-796
- [2] Tee SY, Win KY, Teo WS, Koh LD, Liu S, Teng CP, Han MY. Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. *Adv. Sci.* 2017; 4(5): 1600337
- [3] Nguyen VH, Wu JCS. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO<sub>2</sub> reduction. *Appl. Catal. A* 2018; 550: 122-141
- [4] Stengl V, Popelková D, Vlácil P. TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* 2011; 115: 25209-25218
- [5] Zhang Y, Zhang X, Huang H, Cai J, Huang B, Lin S. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/rGO composites with different morphologies and their electrocatalysis for the oxygen reduction reaction. *New J. Chem.*, 2018; 42: 1975519-763
- [6] Tay Q, Liu X, Tang Y, Jiang Z, Sum TC, Chen Z. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO<sub>2</sub> Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* 2013; 117: 14973-14982
- [7] Hsieh SH, Chen WJ, Wu CT. Pt-TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalysts for degradation of AO7 dye under visible light. *Applied Surface Science*, 2015; 340: 9-17
- [8] Rahman, M. Y. a., a. a. Umar, L. Roza, and M. M. Salleh. 2011. "Effect of Optical Property of Surfactant-treated TiO<sub>2</sub> Nanostructure on the Performance of TiO<sub>2</sub> Photo-electrochemical Cell." *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (5) (December 9): 2005-2010.
- [9] Zhang N, Yang MQ, Liu S, Sun Y, Xu YJ. Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts. *Chem. Rev.* 2015; 115: 10307-10377
- [10] Pan X, Zhao Y, Liu S, Korzeniewski CL, Wang S, Fan Z. Comparing Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanowire and Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite Photocatalysts. *Appl. Mater. Interfaces*. 2012; 4: 3944-3950